ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION AROMATISCHER NITRILE UND CARBONSÄUREN.

VERKÜRZTE FASSUNG

DER

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

GUSTAV GRISARD

AUS BASEL

BASEL
BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.
1922.

ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION AROMATISCHER NITRILE UND CARBONSÄUREN.

VERKÜRZTE FASSUNG

DER

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

GUSTAV GRISARD

AUS BASEL

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL
BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.
1922.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe.*

Basel, den 14. Februar 1920.

Prof. Dr. **H. Hassinger,**
Dekan.

Herrn *Gustav Grisard* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 14. Februar 1922 erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der **anorg.-chem. Anstalt der Universität Basel,**
2. in der **Universitätsbibliothek Basel,**
3. in der **Schweiz. Landesbibliothek Bern.**

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.

Einleitung.

Fr. Fichter und seine Mitarbeiter haben in einer Reihe von Untersuchungen Benzol und seine Homologen, deren Abkömmlinge und Substitutionsprodukte der elektrochemischen Oxydation unterworfen.

Mir fiel die Aufgabe zu:

Den Einfluss der Cyangruppe auf den Verlauf der elektrochemischen Oxydation der Benzolkohlenwasserstoffe zu studieren.

Zu diesem Zwecke oxydierte ich:

a) Zur Untersuchung der Kernoxydation Benzonitril;
b) zur Untersuchung der Seitenkettenoxydation o-, m- und p-Tolunitril und Benzylcyanid.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548211_0200

Kapitel I.

Elektrochemische Oxydation des Benzonitrils.

Das verwendete Benzonitril wurde zum Teil nach *Sandmeyer*[1]) hergestellt, zum Teil als fertiges Präparat von *Kahlbaum* bezogen. Diazotiertes Anilin wurde in eine warme Kaliumcuprocyanidlösung eingetragen und das gebildete Nitril mit Wasserdampf abdestilliert.

Um zu untersuchen, ob bei den künftigen Elektrolysen mit oder ohne Diaphragma zu arbeiten sei, wurde zuerst die Frage: Wird Benzonitril auch elektrolytisch reduziert? durch folgende zwei Versuche geprüft.

Versuch I. Als Elektrolysiergefäss diente ein Becherglas. Anoden- und Kathodenraum waren durch eine Tonzelle getrennt. Das Benzonitril wurde im Kathodenraum durch einen rasch rotierenden Bleikolben in 2-n. Schwefelsäure emulgiert.

Anolyt; 2-n. Schwefelsäure.

Katholyt: 5 gr Benzonitril; 100 cm^3 2-n. Schwefelsäure.

Anode: Bleischlange.

Kathode: rotierender Bleikolben,

Stromstärke: 3,5 Amp.; Strommenge: 18 Amp.-Stunden.

Nach Beendigung des Versuches wurde die fast farblose Kathodenflüssigkeit mit Wasserdampf behandelt und so das unveränderte Benzonitril wieder zurückgewonnen. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde alkalisch gemacht und wieder der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert, der Äther getrocknet und abdestilliert. Im Destillierkolben blieb ein nach Benzylamin riechender Tropfen zurück (0,3 gr).

Benzonitril regeneriert: 4,5 gr

Benzylamin 0,3 gr.

Bei Verwendung von Bleikathoden findet Reduktion statt (ca. 6%)

[1]) B. **17**, 2653 (1884).

Versuch II. Die Versuchsanordnung und die Versuchsbedingungen waren dieselben, nur wurde an Stelle der Bleikathode ein rotierender Zinnspatel verwendet, weil Reduktionen erfahrungsgemäss an Zinn weniger gut gehen als an Blei. Der Versuch ergab: Benzonitril regeneriert: 4,8 gr
Benzylamin: Spuren.

Auch bei Verwendung einer Zinnkathode wird also Benzonitril reduziert nach;

$$C_6H_5 \cdot CN + 4H = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

Bei den Oxydationsversuchen musste ich also Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma trennen.

Oxydationsversuche.

Oxydation an Platinanoden.

Versuchsanordnung. Als Elektrolysiergefäss diente ein Stutzen. Anoden- und Kathodenraum waren durch eine Tonzelle getrennt. Um die Verseifung des Benzonitrils zu verhindern, wurde der Kathodenraum, sowie das ganze Elektrolysiergefäss gekühlt. Das Benzonitril wurde durch den als Anode dienenden rasch rotierenden Platinspatel in 2-n. Schwefelsäure emulgiert.

Anolyt: 5 gr Benzonitril, 65 cm^3 2-n. Schwefelsäure.
Katholyt: 2-n. Schwefelsäure.
Anode: Platinspatel.
Kathode: Bleischlange.
Stromdichte (Anode): 0,29 Amp./cm^2.
Stromstärke: 4,5 Amp.
Strommenge: 18 Amp.-Stunden.
Temperatur: Wasserkühlung.

Im Verlaufe des Versuches färbte sich der Anolyt gelb-rotbraun. Nach Beendigung des Versuches wurde der Anolyt zuerst mit Schwefeldioxyd behandelt und dadurch event. entstandene Chinone zu Hydrochinonen reduziert. Die Lösung wurde dann mit Äther extrahiert und die braune ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die alkalische wässerige

Lösung färbte sich dunkelbraun und wurde von der überstehenden sozusagen farblosen Ätherschicht abgehoben. Der Äther wurde getrocknet, abdestilliert, es blieb nur unverändertes Benzonitril zurück. Die alkalische Lösung wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure wieder angesäuert und von neuem ausgeäthert, der Äther getrocknet, abdestilliert und auf diese Weise die phenolartigen und sauren Oxydationsprodukte in Form einer dunkelbraunen öligen Masse gewonnen. Die wässerige Lösung des Öles zeigte eine blaugrüne Ferrichloridreaktion und erwies sich bei qualitativer Prüfung als stickstoffhaltig. Die Ausbeute betrug aber nur einen Tropfen des Öles, um sie zu verbessern und um Material zu Identifizierungsversuchen zu erhalten, begann ich mit der Variation der Versuchsbedingungen.

a) Versuche bei veränderter Strommenge.

	Strommenge	Benzonitril regeneriert	Oxydations-produkte
Versuch I . . .	10 Amp.-Stunden	3,9 gr	0,2 gr
Versuch II . .	18 Amp.-Stunden	3 gr	0,25 gr
Versuch III . .	24 Amp.-Stunden	2,7 gr	0,3 gr

b) Versuche bei veränderter Stromdichte.

	Stromdichte	Strommenge	Benzonitril regeneriert	Oxydations-produkte
Versuch I . .	0,07 Amp./cm²	8 Amp.-Std.	2,81 gr	0,18 gr
Versuch II . .	0,29 Amp./cm²	8 Amp.-Std.	3,89 gr	0,43 gr
Versuch III . .	0,40 Amp./cm²	8 Amp.-Std.	4,1 gr	0,30 gr

c) Versuche bei veränderter Konzentration der Schwefelsäure.

	Versuch I	Versuch II	Versuch III	Versuch IV
Stromdichte (Amp./cm²) . .	0,29	0,29	0,29	0,29
Strommenge (Amp.-Std.) .	8	8	8	8
Benzonitril regeneriert . .	3,9	4,1	4,2	3,8 gr
Oxydationsprodukte . . .	0,41	0,41	0,40	0,43 gr
Elektrolysierflüssigkeit (Schwefelsäure)	57,4 %	normal	½-normal	2-normal

Um Substanz zu Identifizierungsversuchen aus den phenolartigen und sauren Oxydationsprodukten zu erhalten, führte ich eine grosse Anzahl Elektrolysen unter den günstigsten Bedingungen: Stromdichte 0,29 Amp./cm²; Strommenge 16 Amp.-Std.; Elektrolysierflüssigkeit 0,5-n. Schwefelsäure aus.

Ammoniak- und Kohlendioxydbestimmungen.

Um zu erfahren, ob das Benzonitril und die event. entstandenen Oxy-benzonitrile durch Wärmeentwicklung und Säurekonzentration an der Anode verseift werden und ob sich bei stärkerer Kühlung eine Verseifung verhindern lässt, unternahm ich zwei Versuche mit je 5 gr Benzonitril. Der erste Versuch unter Wasserkühlung, der zweite unter Eiskühlung. Stromdichte (Anode) 0,29 Amp./cm²; Strommenge 8 Amp.-Stunden.

	Versuch I	Versuch II
Benzonitril regeneriert	4,3 gr	4,3 gr
Benzonitril verbraucht	0,7 gr	0,7 gr
Gebildetes Ammoniak	0,0281 gr	0,0265 gr

0,7 gr Benzonitril geben bei der Verseifung theoretisch 0,115 gr NH_3.

In beiden Versuchen wird nur ca. der vierte Teil Ammoniak gefunden. Einfache Verseifung der 0,7 gr Benzonitril fand also nicht statt. Auch durch stärkere Kühlung lässt sich die Ammoniakbildung nicht verhindern.

Zwei weitere Versuche dienten zur quantitativen Ammoniak- und Kohlendioxydbestimmung.

Versuchsanordnung. Die Tonzelle, die den Anodenraum bildete, wurde durch einen Gummistopfen gasdicht verschlossen. Die Anode bildete wiederum der Platinspatel. Das Benzonitril wurde durch einen rotierenden Glasrührer in der Schwefelsäure emulgiert. Für den gasdichten Abschluss des Glasrührers sorgte eine mit Quecksilber gefüllte Stopfbüchse. Die bei der Elektrolyse sich bildenden Gase wurden, um sie zu trocknen, durch ein Chlorkalziumrohr, hernach zur Absorption des Kohlendioxyds durch einen Kaliapparat und durch ein U-Rohr, das zur

Hälfte mit festem Kaliumhydroxyd, zur Hälfte mit Kalziumchlorid gefüllt war, geleitet. Ein weiteres Chlorkalziumrohr bildete den Abschluss. Nach Beendigung des Versuches wurde noch während 15 Minuten kohlendioxydfreie Luft durch den Apparat gesaugt.

Die Versuche ergaben:

	Versuch I	Versuch II
Anolyt	5,2400 gr	5,2465 gr Benzonitril
		65 cm^3 $^1/_2$-n. Schwefelsäure
Katholyt		2-n. Schwefelsäure
Anode		Platinspatel
Kathode		Bleischlange
Stromdichte (Anode)		0,29 Amp./cm^2

Strommenge:

gemessen durch ein Kupfercoulombmeter, abgeschiedenes Kupfer

	Versuch I	Versuch II
	13,76 gr	13,08 gr
das entspricht	11,6 Amp.-Std.	11,03 Amp.-Std.
Benzonitril regeneriert	3,6549 gr	3,9707 gr
Benzonitril verbraucht	1,5851 gr	1.4563 gr

Kohlensäurebestimmung:

Gefundenes Kohlendioxyd	0,8150 gr	0,8093 gr

Ammoniakbestimmung:

Das gebildete Ammoniak neutralisierte	3,79 cm^3	3,33 cm^3 $^1/_2$-n. HCl
was einer Ammoniakmenge von	0,0322 gr	0,0283 gr
entspricht.		
Der Theorie nach sollten auf	7 Mol. CO_2	1 Mol. NH_3
entstehen, also	0,0455 gr	0,0441 gr
Aus	1,5851 gr und	1,4562 gr Benzonitril
bildeten sich	0,8150 gr	0,8003 gr CO_2
Der Theorie nach sollten sich beim völligen Abbau	4,735 gr	4,340 gr CO_2
bilden.		

Die Versuche ergaben, dass das Benzonitril bei der elektrochemischen Oxydation an Platinanoden unter obigen Bedingungen in Versuch I 17,2 % Versuch II 18,04 % zu Kohlendioxyd und Wasser verbrennt. Von dem, dem Kohlendioxyd entsprechenden Ammoniak wurden in

Versuch I 70,7 % Versuch II 69,2 %

gefunden oder, bezogen auf das zerstörte Benzonitril

Versuch I 12,31 % Versuch II 11,76 %

Versuche zur Isolierung von Sulfonationsprodukten.

Sulfonation ist sehr wohl möglich, da Benzonitril rein chemisch mit Schwefelsäure leicht reagiert. Dem Elektrolyt wurde durch Wasserdampfdestillation das unveränderte Benzonitril und durch Extraktion mit Äther die phenolartigen und sauren Oxydationsprodukte so vollständig als möglich entzogen. Durch Fällen mit Bariumhydroxyd und nachherigem Entfernen des Überschusses an letzterem durch Kohlendioxyd erhielt ich beim Eindampfen im Vakuum geringe Mengen eines schwefelhaltigen Stoffes. Wie sich herausstellte, ist der Körper ein Gemisch von Barium-benzoat und einer indifferenten, schwefelhaltigen Substanz (S-Gehalt: 4,70 %). Da ich nur geringe Mengen des Körpers vorfand, konnte er nicht weiter untersucht werden.

Identifizierung der phenolartigen und sauren Oxydationsprodukte.

Das bei den Elektrolysen gesammelte Öl erstarrte nach langem Aufbewahren im Vakuumexsikkator zu einer schwarzen spröden Masse. Versuche den Körper aus allen möglichen Lösungsmitteln umzukrystallisieren hatten keinen Erfolg. Durch langes Erwärmen der Oxydationsprodukte mit Benzol gelang es mir einen in feinen Nadeln krystallisierenden Körper vom Smp. 121° zu isolieren. Der Körper ist stickstoffrei, seine wässerige Lösung reagiert sauer, er ist Benzoesäure. Vom Gedanken ausgehend, dass die entsprechenden Säuren, die durch Verseifung der Nitrile entstehen, leichter zu isolieren seien, unternahm ich einen Versuch die Oxydationsprodukte durch 75 %ige Schwefelsäure zu verseifen, konnte aber auch da nur die bei 121° schmelzende Benzoesäure isolieren.

Durch Destillation im Vakuum erhielt ich neben starker Verkohlung einige gelblich-weisse Krystalle, die blau-grüne Ferrichloridreaktion zeigten.

Ich versuchte nun durch Bleiacetatfällungen eine Trennung des Öles herbeizuführen. Die wässerige Lösung des Oxydationsproduktes wurde mit einer neutralen Bleiacetatlösung versetzt; es fiel ein voluminöser brauner Niederschlag aus, der abfiltriert, ausgewaschen, in Wasser emulgiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Der Bleisulfidniederschlag wurde abfiltriert und die tiefrote Lösung ausgeäthert, der Äther abdestilliert, es blieb ein sirupöser Rückstand zurück, dessen wässerige Lösung grüne Ferrichloridreaktion zeigte, durch alkalisch machen der Lösung schlägt die Farbe in Rotviolett um. Durch wiederholtes Fällen mit Bleiacetat wurde der Rückstand etwas heller, auch durch Sublimation im Vakuum wurde das Produkt wesentlich reiner, aber den Körper krystallinisch zu erhalten, gelang mir nicht. Der Körper ist stickstoffrei, seine Ferrichloridreaktion ist die typische Brenzkatechinreaktion. Es handelt sich hier um nichts anderes als um Brenzkatechin.

Oxydation an Bleidioxydanoden.

Ich hoffte durch Anwendung einer Bleidioxydanode grössere Mengen Brenzkatechin zu erhalten. Der Versuch wurde unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

Versuchsanordnung. Als Anode diente ein Bleitopf von 470 cm^3 Inhalt. Als Rührer verwendete ich eine rotierende Tonzelle, die den Kathodenraum bildete. Als Kathode diente ein Bleikolben.

Anolyt: 5 gr Benzonitril, 295 cm^3 $^1/_6$-n. Schwefelsäure
Katholyt: 2-n. Schwefelsäure
Stromdichte (Anode): 0,0157 Amp./cm^2
Stromstärke: 4 Amp.
Strommenge: 16 Amp.-Stunden.

Nach Verlauf der 16 Amp.-Stunden war der Anolyt rotbraun gefärbt und wurde wie bei den Platinversuchen aufgearbeitet. Bei diesem Versuche erhielt ich ungefähr die gleichen Ausbeuten an

phenolartigen Oxydationsprodukten und an Sulfosäuren wie bei den Platinversuchen. An Stelle von mehr Brenzkatechin erhielt ich weniger. Weitere Versuche an Bleidioxydanoden mit noch kleinerer und grösserer Stromdichte ergaben schlechtere Resultate.

Der Versuch mit Bleidioxydanode ergab aber eine bessere Ausbeute an einem mit Bleiacetat fällbaren Körper. Das Filtrat des Bleiacetatniederschlages wurde mit basischem Bleiacetat versetzt. Es fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der abfiltriert, ausgewaschen, in Wasser emulgiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die Lösung wurde ausgeäthert und nach Abdestillieren des Äthers blieb ein hellgelbes Öl zurück, durch wiederholtes Fällen des Öles mit basischem Bleiacetat wurde das Öl heller. Durch Sublimation im Vakuum erhielt ich einen festen, gelblichweissen Körper vom Smp. 151°. Die wässerige Lösung des Körpers, mit einem Tropfen Ferrichlorid versetzt, gab zuerst blaue, dann grüne Färbung, beim Alkalischmachen der Lösung schlägt die Farbe in Violett um. Der Körper krystallisiert aus Benzol und Petroläther in leichten weissen Nadeln. Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, weniger leicht in Benzol. Eine Stickstoffbestimmung nach *Dumas* ergab:

0,1532 gr Subst. ergaben 14,7 cm^3 N_2 (24°, 738,9 mm)

was einem Stickstoffgehalt von 10,72% entspricht.

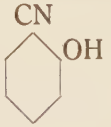
Stickstoffgehalt berechnet für ein

$C_7H_5O_2N$ (Dioxybenzonitril) Ber. 10,39%

Stickstoffgehalt berechnet für ein

C_7H_5ON (Mono-oxybenzonitril) „ 11,77%

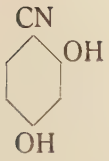
Von den beiden bekannten Mono-oxybenzonitrilen



Smp. 98°
mit $FeCl_3$ rotviolett

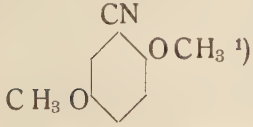
Smp. 113°

kommt keines in Frage. Der Körper ist ein Dioxybenzonitril. es bleibt nur noch zu untersuchen welche Stellung die beiden Hydroxylgruppen einnehmen. Es ist ein einziges Dioxybenzonitril bekannt:

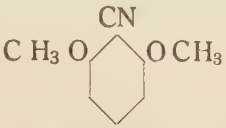


β-Resorcylsäurenitril[1]) (Nitril der 2,4-Dioxy-benzoesäure): Smp. 175°, mit $FeCl_3$ rote Farbreaktion; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

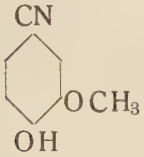
Ferner sind bekannt:



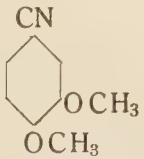
Nitril der 2,5-Dimethoxy-benzoesäure



Nitril der 2,6-Dimethoxy-benzoesäure, Smp. 118°



Vanillinsäurenitril

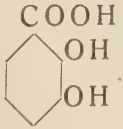


Veratrumsäurenitril

Den Eigenschaften nach scheint das bekannte Dioxy-benzonitril mit dem meinigen nicht identisch zu sein.

Beim Umkrystallisieren meines Dioxy-benzonitriles aus Benzol blieb immer ein geringer Rückstand im Benzol. Der Rückstand wurde jedesmal abfiltriert und aufbewahrt. Durch nochmaliges Behandeln mit heissem Benzol wurden die letzten Spuren Dioxy-benzonitril entfernt. Der Körper wurde aus Wasser umkrystallisiert; er krystallisierte in Nadeln, die wässerige Lösung reagierte sauer und giebt, mit einem Tropfen Ferrichlorid versetzt, tiefblaue Färbung, der Körper ist stickstoffrei, sein Smp. ist 197°. Der Körper ist eine Dioxy-benzolcarbonsäure und zwar die Säure, die durch Verseifung meines Dioxy-nitrils entstanden ist. Es sind alle sechs Dioxy-Säuren bekannt.

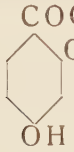
1. 2,3-Dioxy-benzol-1-carbonsäure (Brenzcatechincarbonsäure)



Smp. 204°
mit Ferrichlorid blaue Färbung.

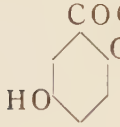
[1]) *E. Marcus*, B. **24**, 365 (1891).

2. 2,4-Dioxy-benzol-1-carbonsäure (β-Resorcylsäure)



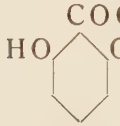
Smp. 204—206°
mit Ferrichlorid keine Färbung.

3. 2,5-Dioxy-benzol-1-carbonsäure (Gentisinsäure)



Smp. 199—200°, unlöslich in Benzol
mit Ferrichlorid blaue Färbung.

4. 2,6-Dioxy-benzol-1-carbonsäure

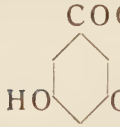


Smp. 148—167°
mit Ferrichlorid violett, dann blau.

5. 3,4-Dioxy-benzol-1-carbonsäure (Protocatechusäure)

Smp. 193°, fast unlöslich in Benzol
mit Ferrichlorid blaugrün.

6. 3,5-Dioxy-benzol-1-carbonsäure (α-Resorcylsäure)

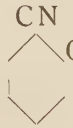


Smp. 232—233°
mit Ferrichlorid keine Färbung.

In Benzol fast unlöslich ist die Protocatechusäure, in Benzol unlöslich ist die Hydrochinoncarbonsäure. Beide Säuren geben eine Ferrichloridreaktion, Protocatechusäure eine blaugrüne, Hydrochinoncarbonsäure eine blaue. Protocatechusäure ist durch neutrales Bleiacetat fällbar, Hydrochinoncarbonsäure nicht. Der Vergleich zeigt, dass die gefundene Säure Hydrochinoncarbonsäure ist, mein Körper ist in Benzol unlöslich, giebt blaue Eisenchloridreaktion, ist mit neutralem Bleiacetat nicht fällbar.

Durch Erhitzen der letzten Reste dieses Körpers in einem einseitig zugeschmolzenen Glasrohre im Ölbade während einer Stunde auf 210° zersetzte er sich und ein weisses Sublimat entstand am obern Teil der Glasröhre. Das Sublimat ist Hydro-

chinon, es zeigt den Smp. 165° (169°). Die wässerige Lösung des Sublimates gibt mit Ferrichlorid weder Brenzcatechin- noch Resorcinreaktion. Bekanntlich ist die Hydrochinoncarbonsäure die einzige Benzol-dioxy-carbonsäure, die durch Trockendestillation Hydrochinon gibt. Die durch Verseifung des Dioxy-benzonitrils entstandene Säure ist Hydrochinoncarbonsäure, das bei der elektrochemischen Oxydation des Benzonitrils entstandene Nitril Hydrochinoncarbonsäurenitril (2,5-Dioxy-benzoesäurenitril).

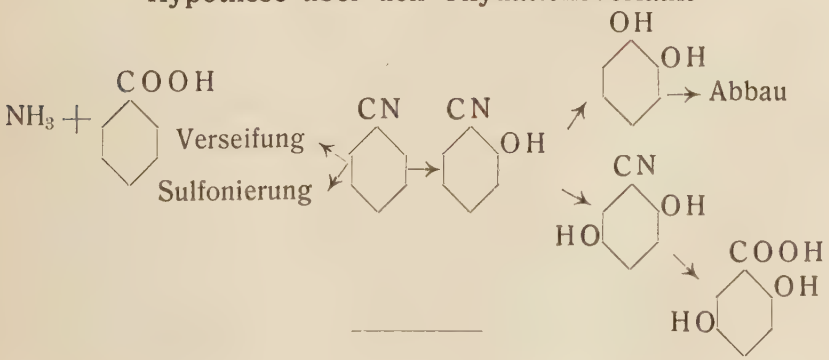


Das Filtrat des basischen Bleiacetatniederschlages wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, der Bleisulfidniederschlag abfiltriert und ausgeäthert. Es blieb ein ganz minimer Rückstand zurück, der nicht untersucht werden konnte.

Schlussfolgerung.

Die elektrochemische Oxydation des Benzonitrils verläuft also ganz ähnlich wie die des Benzols, indem zunächst ein (nicht isoliertes) Mono-oxyderivat entsteht, aus dem durch Einführung eines weiteren Hydroxyls entweder unter Herauswerfen der CN-Gruppe Brenzcatechin oder das Cyan-hydrochinon = Hydrochinoncarbonsäurenitril entsteht. Der Oxydationsverlauf lässt sich auch mit dem an Benzoesäure beobachteten vergleichen. Zum Anpacken des Benzonitrils ist schon ein hohes Anodenpotential erforderlich, dieses aber veranlasst die oxydative Zerstörung eines grossen Teiles der organischen Substanz, sodass die Ausbeuten an charakteristischen Oxydationsprodukten leider nur geringe sind.

Hypothese über den Oxydationsverlauf.



Kapitel II.

Elektrochemische Oxydation des p-Tolunitrils.

Es würde logisch erscheinen, die Reihe der Tolunitrile mit dem o-Derivat zu eröffnen. Allein ganz abgesehen davon, dass aus Zufall das p-Tolunitril zuerst untersucht wurde, hat es sich herausgestellt, dass gerade dieses Beispiel weitaus das grösste Interesse beansprucht, sodass es mit Fug und Recht als erstes der drei Isomeren auftritt.

Das verwendete p-Tolunitril wurde zum Teil nach *Sandmeyer*[1]) hergestellt, zum Teil als fertiges Präparat von *Kahlbaum* bezogen. Diazotiertes p-Toluidin wurde in eine warme Kaliumcuprocyanidlösung eingetragen und das gebildete Nitril mit Wasserdampf abdestilliert.

Versuchsanordnung. Als Elektrolysiergefäss verwendete ich einen Bleitopf, die Kathode war ein verbleiter Eisenstab, der Anodenraum war durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennt. Die Tonzelle war als Rührer ausgebildet und rotierte um die Kathode als Achse. Durch Befestigung von Glasstäben an der rotierenden Tonzelle wurde die Emulsionswirkung vergrössert. Das ganze Gefäss war durch einen Kork verschlossen. Durch Anbringen eines Rückflusskühlers wurde das entweichende p-Tolunitril kondensiert. Ein erster Versuch wurde unter folgenden Bedingungen angesetzt:

Anolyt: 9,85 gr p-Tolunitril, 180 cm^3 n. Schwefelsäure.
Katholyt: 3-n. Schwefelsäure.
Anode: Bleitopf.
Kathode: verbleiter Eisenstab.
Stromdichte (Anode): 0,0155 Amp./cm^2.
Strommenge: 18 Amp.-Std.
Stromstärke: 3,5 Amp.
Temperatur: stieg auf ca. 60°.

[1]) B. **17**, 1633, 2650 (1884). — B. **18**, 1492, 1496 (1885).

Die für die 9,85 gr p-Tolunitril nötige Strommenge berechnet sich nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN + 3\,O + 6\,\text{Farad} = HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CN + H_2O$$

auf 813 Amp.-Min. oder 13,5 Amp.-Std. Da aber nach den 13,5 Amp.-Std. noch eine grosse Menge unverbrauchtes p-Tolunitril vorhanden war, elektrolysierte ich während 18 Amp.-Std., also mit dem beinahe Anderthalbfachen der berechneten Menge. Nach einer Stunde war der Inhalt des Anodenraumes schwach gelb gefärbt und wurde bis zur Beendigung des Versuches nicht wesentlich dunkler.

Nach Abschluss der Elektrolyse wurde der Inhalt des Anodenraumes zunächst der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das unveränderte p-Tolunitril destillierte über und wurde aus dem Destillat zurückgewonnen. Aus dem Rückstand krystallisierte nach dem Erkalten ein weisser Körper aus, der abfiltriert und durch Extrahieren mit Äther vom vorhandenen Bleisulfat getrennt wurde. Der Körper zeigte den Smp. 209°. Ein qualitativer Stickstoffnachweis verlief positiv. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser reinigte ich den Körper, er krystallisiert in kleinen weissen Nadeln, sein Smp. ist 219°, also derjenige der p-Cyanbenzoesäure[1]) (Terephtal-nitrilsäure oder 4-Cyanbenzol-1-carbonsäure). Eine qualitative Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* ergab:

0,9882 gr Subst. verbrauchten 13,22 cm³ 0,5-n. HCl
1,3031 gr „ „ 17,32 cm³ 0,5-n. HCl

$C_8H_5O_2N$ Ber. N 9,53 %
Gef. N 9,37 %, 9,46 %.

Durch Verseifen der p-Cyanbenzoesäure mit verdünntem Alkali erhielt ich einen in Wasser und Äther fast unlöslichen Körper, der sublimierte ohne zuvor zu schmelzen. Der Körper ist Terephtalsäure, das Verseifungsprodukt der p-Cyanbenzoesäure.

Das Filtrat der p-Cyanbenzoesäure wurde nun seinerseits ausgeäthert und ich fand auch darin noch Spuren obiger Säure.

[1]) B. **18**, 1498 (1855), *T. Sandmeyer.* — B. **34**, 2424 (1901), *P. Kattwinkel* und *R. Wolffenstein.*

Die wässerige Lösung, die bei der Destillation mit Wasserdampf übergegangen war, enthielt nur unverändertes p-Tolunitril.

Der ausgeätherte Rückstand wurde bis zur neutralen Reaktion mit Bariumkarbonataufschlemmung versetzt und das neutrale Filtrat eingedampft; es blieb ein ganz geringer Rückstand, der schwefelhaltig, aber stickstoffrei war.

Dieser Versuch zeigte, dass im p-Tolunitril die CH_3-Gruppe angegriffen und ziemlich glatt bis zur COOH-Gruppe oxydiert wurde. Bekanntlich gibt Toluol, soweit es überhaupt an der CH_3-Gruppe angegriffen wird, Benzaldehyd und nicht Benzoesäure. Die in p-Stellung befindliche CN-Gruppe hat demnach einen günstigen Einfluss auf den Verlauf der Oxydation ausgeübt. Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass *P. Kattwinkel* und *R. Wolffenstein* bei der Oxydation von p-Tolunitril mit Kaliumpersulfatlösung unter anderm p-Cyanbenzoesäure erhielten. Es ist dies wieder ein Fall für die oft beobachtete Analogie der Oxydationswirkung von Persulfaten und von elektrochemischem Sauerstoff.

Um zu untersuchen, ob die Verwendung eines Diaphragmas nötig sei, ob an der Kathode Reduktion stattfinde, unternahm ich zwei Versuche unter folgenden Bedingungen:

Anolyt: 180 cm^3 n. Schwefelsäure, 9,85 gr p-Tolunitril.
Katholyt: 3-n. Schwefelsäure.
Anode: Bleitopf.
Kathode: verbleiter Eisenstab.
Stromdichte (Anode): 0,0155 Amp./cm^2.
Strommenge: 24 Amp.-Std.
Stromstärke: 3,5 Amp.
Temperatur: 30°.

Die Versuche ergaben:

	Versuch I (mit Tonzelle)	Versuch II (ohne Tonzelle)
p-Tolunitril regeneriert	4,05 gr	7,2 gr
p-Cyanbenzoesäure	1,45 gr	0,05 gr

Die Versuche zeigen, dass die Verwendung eines Diaphragmas unbedingt erforderlich ist. Vermutlich wird der entstandene p-Cyanbenzaldehyd oder p-Cyanbenzylalkohol immer wieder zurückreduziert.

Oxydation an Bleisuperoxydanoden.

Ich suchte nun die Bedingungen herauszufinden, unter welchen die Oxydation des p-Tolunitrils zu p-Cyanbenzoesäure am besten verläuft. Zuerst untersuchte ich den

Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Elektrolyse.

Ausser der Temperatur waren die Bedingungen in den drei Versuchen dieselben (je 9,85 gr p-Tolunitril).

	Versuch I	Versuch II
Temperatur	30°	55—60°
p-Tolunitril regeneriert	4,05 gr	4,65 gr
p-Cyanbenzoesäure	1,45 gr	1,55 gr

Der dritte Versuch, bei dem ich bei noch höherer Temperatur (auf kochendem Wasserbade) arbeitete, gab nur Spuren von p-Cyanbenzoesäure. p-Tolunitril wurde auch wenig zurückgewonnen, dagegen fand sich etwas Terephtalsäure.

Bei einer Temperatur von 55 bis 60° scheint die Oxydation am besten zu verlaufen. Vielleicht ist dies auf die gegenüber gewöhnlicher Temperatur gesteigerte Löslichkeit des p-Tolunitrils zurückzuführen.

Einfluss der Stromdichte auf den Verlauf der Elektrolyse.

Die Elektrolysen wurden bei einer Temperatur von 60° durchgeführt. Ausser der Stromdichte blieben die Bedingungen dieselben (je 9,85 gr p-Tolunitril).

	Versuch					
	I	II	III	IV	V	VI
Stromdichte (Anode) Ampère/cm²	0,0078	0,0115	0,0156	0,0191	0,0312	0,1156
Strommenge Amp.-Std. .	24	24	24	24	24	48
p-Tolunitril regeneriert .	3,5	3,8	4,65	5,2	7,2	2,15 gr
p-Tolunitril verbraucht .	6,35	6,05	5,20	4,65	2,65	7,70 gr
p-Cyanbenzoesäure, Ausbeute an.	1,4	1,4	1,55	0,78	0,25	2,45 gr
p-Cyanbenzoesäure . .	17,49 %	18,52 %	**23,73** %	13,45 %	8,9 %	**25,33** %

Die Ausbeuten sind auf das verschwundene p-Tolunitril berechnet.

Der Versuch III bei einer Stromdichte von 0,0156 und einer Strommenge von 24 Amp.-Std. ergab die beste Ausbeute an p-Cyanbenzoesäure. Bei höheren Stromdichten vermindert sich die Ausbeute viel mehr als bei niedrigern Stromdichten. Durch Verdoppelung der Strommenge (Versuch VI) ist die Ausbeute an p-Cyanbenzoesäure von 23,73 % auf 25,33 % gestiegen.

Elektrolytische Oxydation in Aceton-Schwefelsäurelösung.

Bis jetzt elektrolysierte ich p-Tolunitril immer in Emulsion; nun sollte versucht werden, p-Tolunitril in echter Lösung (Aceton-Schwefelsäure) zu oxydieren. Dabei kommt allerdings als Nachteil in Betracht, dass das Aceton nicht so passiv bleibt wie dies erwünscht wäre. Als Anode diente wieder der Bleitopf. Substanzmenge 9,85 gr p-Tolunitril. Vorversuche zeigten, dass eine Mischung von 50 gr 2-n. Schwefelsäure und 80 gr Aceton am geeignetsten war. Gerührt wurde mit der rotierenden Tonzelle. Das entweichende Aceton wurde im Rückflusskühler kondensiert. Als Kathode diente ein verbleiter Eisenstab, als Katholyt 5-n. Schwefelsäure. Die verwendete Tonzelle verdrängt im Anodenraum 50 cm^3 Lösung mehr als die bei den früheren Versuchen angewandte, sodass bei allen Versuchen 130 cm^3 Aceton-Schwefelsäuremischung genügten.

Im ersten Versuche war nach Beendigung der Elektrolyse die Elektrolysierflüssigkeit schwarz gefärbt. Von der p-Cyanbenzoesäure waren nur Spuren zu finden. Infolge der zu hohen Konzentration der Schwefelsäure (6-n.) wurde das Aceton samt dem p-Tolunitril verbrannt.

Im zweiten Versuche war die Elektrolysierflüssigkeit dunkelbraun gefärbt. Die Ausbeute an Oxydationsprodukt war sehr gering.

Beim dritten und vierten Versuche war die Elektrolysierflüssigkeit immer noch dunkelbraun gefärbt, auch die gewonnene p-Cyanbenzoesäure war viel schmutziger als bei den Emulsionsversuchen.

Die Resultate der Versuche sind:

	Versuch			
	I	II	III	IV
Stromdichte, Amp./cm²	0,0156	0,0156	0,0156	0,0156
Stromstärke, Amp.	3,5	3,5	3,5	3,5
Strommenge, Amp.-Std.	24	24	56	56
p-Tolunitril regeneriert	—	6,2	1,9	1,7 gr
p-Tolunitril verbraucht	9,85	3,65	7,95	8,15 gr
p-Cyanbenzoesäure	Spuren	0,7	3,7	3,65 gr
Temperatur	60°	50°	Wasserkühlung	Eiskühlung
Konzentration der Säure (Anodenraum)	80 Aceton 48 6-n.	80 Aceton 50 2-n.	80 Aceton 50 2-n.	80 Aceton 50 2-n. H_2SO_4
Terephtalsäure	—	—	0,85	0,93 gr
Ausbeute an p-Cyanbenzoesäure	—	1,52 %	37,07 %	35,64 %
Ausbeute an Terephtalsäure	—	—	7,53 %	8,04 %
Gesamtausbeute	—	1,52 %	**44,60 %**	43,68 %

Die elektrolytische Oxydation des p-Tolunitrils zu p-Cyanbenzoesäure in Aceton-Schwefelsäurelösung verläuft mit bis zu 44,6 % steigenden Ausbeuten, bei Verwendung von möglichst verdünnter Schwefelsäure und bei Anwendung starker Kühlung.

Oxydation an Platinanoden.

Ich setzte einen ersten Versuch unter folgenden Bedingungen an: Als Elektrolysiergefäss diente ein Becherglas. Anoden- und Kathodenraum waren durch eine Tonzelle getrennt. Das p-Tolunitril wurde durch einen rasch rotierenden Glasrührer in n. Schwefelsäure emulgiert.

Anolyt: 9,85 gr p-Tolunitril, 100 cm³ n. Schwefelsäure.
Katholyt: 2-n. Schwefelsäure.
Anode: Platindrahtnetz 50 cm² Oberfläche.
Kathode: Bleischlange.
Stromdichte (Anode): 0,015 Amp./cm².
Strommenge: 24 Amp.-Std.
Stromstärke: 0,75 Amp.
Temperatur: 60°.

Nach Beendigung des Versuches war der Inhalt des Anodenraumes schwach braun gefärbt. Der Anolyt wurde wie bei den

früheren Elektrolysen aufgearbeitet. Es entstand jedoch nur sehr wenig p-Cyanbenzoesäure. Weitere Versuche, die ich mit Platinanoden ausführte, ergaben folgende Resultate:

	Versuch		
	I	II	III
Stromdichte, Amp./cm²	0,0078	0,015	0,07
Stromstärke, Amp.	0,37	0,75	3,5
Strommenge, Amp.-Std.	24	24	24
p-Tolunitril regeneriert.	4,2	5,2	8,5 gr
p-Tolunitril verbraucht.	5,65	4,65	1,35 gr
p-Cyanbenzoesäure	—	0,11	0,08 gr
Ausbeute*) an p-Cyanbenzoesäure .	—	1,9%	4,7%

*) Ausbeute berechnet auf das verschwundene p-Tolunitril.

Die Resultate der Versuche zeigen, dass am Platin die elektrolytische Oxydation lange nicht so günstig verläuft als an Bleidioxydanoden. Dies entspricht der Erfahrung, dass Platinanoden die Bildung von organischen Superoxyden begünstigt, wodurch Einstellung hoher Anodenpotentiale und völlige Zerstörung der Substanz veranlasst wird.[1]) Der Ausfall dieses Versuches veranlasste mich, beim o- und beim m-Tolunitril von der Verwendung einer Platinanode ganz abzusehen.

Elektrochemische Oxydation von p-Toluylsäure.

Ich hatte bei den Aceton-Schwefelsäureversuchen neben p-Cyanbenzoesäure auch Terephtalsäure erhalten. Es interessierte mich nun zu erfahren, ob fertige p-Toluylsäure unter günstigen Bedingungen glatt zu Terephtalsäure oxydiert werden kann. Die Lösung dieser Aufgabe haben schon *K. Labhardt* und *R. Zschoche*[2]) an glatten Platinanoden in alkalischer Lösung versucht, offenbar mit sehr ungünstigen Ausbeuten. Denn sie geben gerade darüber keine Zahlenwerte an.

Die durch Verseifung von p-Tolunitril mit 80 prozentiger Schwefelsäure gewonnene p-Toluylsäure wurde durch Lösen in

[1]) *Fichter* und *Uhl*, Helv. **3**, 22 (1920).
[2]) Z. El. Ch. **8**, 93/96 (1902),

Alkohol und nachherigem Ausfällen mit heissem Wasser gereinigt. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhielt ich reine, in weissen Nadeln krystallisierte p-Toluylsäure vom Smp. 180°.

Da die Löslichkeit von p-Toluylsäure in Wasser resp. verdünnter Schwefelsäure gering ist, stellte ich einen ersten Versuch in Aceton-Schwefelsäure an.

Elektrolytische Oxydation in Aceton-Schwefelsäuremischung.

Versuchsanordnung. Ich verwendete die gleiche Apparatur wie bei der p-Tolunitrilelektrolyse. Das Elektrolysiergefäss wurde von aussen mit Wasser gekühlt.

Anolyt: 1/20 Mol. = 6,8 gr p-Toluylsäure, 80 gr Aceton und 50 gr 2-n. Schwefelsäure.
Katholyt: 5-n. Schwefelsäure.
Stromdichte (Anode): 0,0156 Amp./cm².
Strommenge: 24 Amp.-Std.
Stromstärke: 3,5 Amp.

Nach Beendigung der Elektrolyse war der Inhalt des Anodenraumes wie bei meinen früheren Acetonversuchen stark braun gefärbt. Das Aceton wurde auf dem Wasserbade abdestilliert. Der abgekühlte Rückstand wurde mehrmals mit Äther extrahiert. Die unverbrauchte p-Toluylsäure ging in Lösung. Im wässerigen Rückstand blieb ein in Äther unlösliches Pulver zurück; es wurde abfiltriert und mit verdünnter Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt. Der grösste Teil ging in Lösung, nur etwas Bleisulfat blieb zurück. Durch Versetzen der alkalischen Lösung mit Salzsäure fiel der Körper von neuem aus, er wurde abfiltriert, getrocknet und durch Sublimation gereinigt. Das weisse Pulver ist in Wasser, Äther, Alkohol und Chloroform unlöslich; einen Schmelzpunkt zeigt der Körper nicht: es liegt Terephtalsäure vor. Die ätherische Lösung wurde abdestilliert und so die unveränderte p-Toluylsäure zurückgewonnen.

p-Toluylsäure regeneriert . . .	1,6 gr
p-Toluylsäure verbraucht. . . .	5,2 gr
Terephtalsäure	0,9 gr
Ausbeute an Terephtalsäure. . .	**14,19** %

Elektrolytische Oxydation in schwefelsaurer Suspension.

Da die Löslichkeit von p-Toluylsäure in Wasser resp. verdünnter Schwefelsäure bei 100° am grössten ist, unternahm ich eine Elektrolyse auf dem kochenden Wasserbade in schwefelsaurer Suspension ohne Aceton.

Anolyt: 6,8 gr p-Toluylsäure, 180 cm^3 n. Schwefelsäure.
Katholyt: 3-n. Schwefelsäure.
Stromdichte: 0,0156 Amp./cm^2.
Stromstärke: 3,5 Amp.
Strommenge: 24 Amp.-Std.

Nach Beendigung des Versuches wurde das schwach gelb gefärbte Elektrolysenprodukt abgekühlt, ausgeäthert und dann wie im vorhergehenden Versuche aufgearbeitet.

p-Toluylsäure regeneriert . .	4,2 gr
p-Toluylsäure verbraucht . .	2,6 gr
Terephtalsäure	0,18 gr
Ausbeute an Terephtalsäure .	**5,7** %

Es ist demnach viel vorteilhafter, die Löslichkeit der p-Toluylsäure durch Acetonzusatz als durch Erwärmung zu steigern.

Man kann also in der Tat unter geeigneten Umständen in saurer Lösung an Bleidioxydanoden mit niedriger Stromdichte die Oxydation von p-Toluylsäure zu Terephtalsäure durchführen, aber die Ausbeuten sind viel bescheidener als bei der Oxydation von p-Tolunitril zu p-Cyanbenzoesäure. Wenn also ein günstiger Einfluss von p-Substituenten auf die Oxydation von CH_3 zu COOH existiert, so ist er viel ausgeprägter beim CN als beim COOH. Diesem Gedankengang folgend, haben wir nun auch untersucht, wie denn eine p-ständige CH_3-Gruppe auf die Oxydation der CH_3-Gruppe einwirkt und zu diesem Zwecke das p-Xylol elektrochemisch oxydiert.

Elektrochemische Oxydation von p-Xylol.

Die elektrochemische Oxydation von p-Xylol an Bleidioxydanoden in schwefelsaurer Suspension haben schon *Law* und *Perkin*[1]),

[1]) Soc. **91**, 258 (1907).

dann *Fichter*[1]) und *Stocker*[2]) studiert. *Law* und *Perkin* erhielten p-Toluylaldehyd, *Fichter* und *Stocker* ausserdem noch p-Xylohydrochinon und p-Xylylendioxyd; es ist also sowohl Oxydation in der Seitenkette als im Kern durchführbar. Die von mir gewählten Bedingungen unterscheiden sich von denen von *Fichter* und *Stocker* in zwei wesentlichen Punkten: Erstens die Strommenge war mehr als doppelt so gross *(Stocker* auf 106 gr = 1 Mol. 61,5 Amp.-Std.; *Grisard* auf 106 gr 160 Amp.-Std.). Zweitens die Temperatur war eine viel höhere *(Stocker* gewöhnliche Temperatur; *Grisard* 60°). Unter den letzten Bedingungen kommt die Oxydation in der Seitenkette mehr zur Geltung. Ich habe auch bei der Aufarbeitung nur die diesen entsprechenden Körper berücksichtigt.

Elektrolytische Oxydation in schwefelsaurer Emulsion.

Ich verwendete die gleiche Apparatur wie oben; Anoden- und Kathodenraum waren wiederum durch ein Diaphragma getrennt.

Anolyt: $^1/_{10}$ Mol. = 10,6 gr p-Xylol; 180 cm³ n. Schwefelsäure.
Katholyt: 5-n. Schwefelsäure.
Anode: Bleitopf.
Kathode: Bleistab.
Stromdichte: 0,0156 Amp./cm².
Stromstärke: 3,5 Amp.
Temperatur: 60°.

Die Strommenge berechnet sich für ein Zehntel Mol. = 10,6 gr auf 965,4 Amp.-Min. oder 16,09 Amp.-Std. nach der Gleichung

$$1)\quad C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + 3\,O + 6\,\text{Farad} = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CH_3\end{matrix} + H_2O$$

Da indess nach 16 Amp.-Std. noch viel p-Xylol vorhanden war, elektrolysierte ich weiter und unterbrach den Versuch erst nach 24 Amp.-Std.

---

[1]) } B. 47, 2018 (1914); Diss. Basel 1914, S. 46.
[2]) }

Der Anolyt war bei Beendigung des Versuches schwach gelb gefärbt. Der ganze Inhalt des Anodenraumes wurde in einen Schütteltrichter übergefüllt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumbisulfitlösung versetzt, tüchtig durchgeschüttelt und in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben über Nacht stehen gelassen. Es bildete sich ein Krystallbrei, der abfiltriert und mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurde. Die Natriumbisulfitlösung wurde mit konzentrierter Alkalikarbonatlösung versetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein öliger Rückstand zurück, der bei 204° überdestillierte. Es handelt sich hier um den p-Toluylaldehyd, der sich an der Luft rasch oxydierte und Krystalle vom Smp. 177° demjenigen der p-Toluylsäure abschied.

Die mit Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelte ätherische Lösung wurde nun mit verdünntem Alkali behandelt, die sauren und phenolartigen Oxydationsprodukte gingen in Lösung und beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure fielen kleine Mengen p-Toluylsäure aus. Beim Ausäthern der angesäuerten Lösung gewann ich noch ganz geringe Mengen eines braunen Öles, das blaugrüne Ferrichloridreaktion zeigte. Beim Alkalischmachen schlug die blaugrüne Farbe in rot um, es handelt sich hier um brenzkatechinartige Oxydationsprodukte.

Die mit Alkali behandelte ätherische Lösung wurde getrocknet und daraus das unveränderte p-Xylol zurückgewonnen.

Es gelang mir nicht die von *Stocker* erhaltenen p-Xylohydrochinon und p-Xylylendioxyd zu isolieren, sie waren vermutlich durch die lange Versuchsdauer längst zerstört.

p-Xylol regeneriert	0,3 gr	
p-Xylol verbraucht	10,3 gr	
p-Toluylaldehyd	1,5 gr;	Ausbeute **13,0** %
p-Toluylsäure	0,75 gr;	Ausbeute **5,73** %

Ich suchte nun auch hier die für die Oxydation günstigsten Versuchsbedingungen herauszufinden.

Einfluss der Strommenge auf den Verlauf der Elektrolyse.

Angewandtes p-Xylol je 10,6 gr.

	Versuch		
	I	II	III
Stromdichte, Amp./cm²	0,015	0,015	0,015
Strommenge, Amp.-Std.	12	16	24
Temperatur	60°	60°	60°
p-Xylol regeneriert	2,8	0,9	0,3 gr
p-Xylol verbraucht	7,8	9,7	10,3 gr
p-Toluylaldehyd	1,7	2,85	1,5 gr
Ausbeute*) an p-Toluylaldehyd	19,25 %	25,94 %	12,86 %
p-Toluylsäure	0,65	0,80	0,75 gr
Ausbeute*) an p-Toluylsäure	6,49 %	**6,45** %	5,68 %

*) Die Ausbeuten wurden auf das verbrauchte p-Xylol berechnet.

Wie aus den Resultaten hervorgeht, erzielte ich bei der nach Gleichung 1) S. 27 berechneten Strommenge von 16 Amp.-Std. (ber. 16,09) die besten Ausbeuten.

Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Elektrolyse.

Angewandtes p-Xylol je 10,6 gr.

	Versuch	
	I	II
Stromdichte, Amp./cm²	0,015	0,015
Strommenge, Amp.-Std.	16	16
Temperatur	60°	starke Wasserkühlung
p-Xylol regeneriert	0,9 gr	6,2 gr
p-Xylol verbraucht	9,7 gr	4,4 gr
p-Toluylaldehyd	2,85 gr	0,15 gr
p-Toluylsäure	0,8 gr	0,1 gr

Der Versuch bei 60° lieferte viel bessere Ausbeuten an Oxydationsprodukt der Seitenkette.

Die elektrolytische Oxydation des p-Xylols zu p-Toluylaldehyd in schwefelsaurer Suspension verläuft also bei einer Tem-

peratur von 60° und bei Anwendung einer Strommenge von 16 Amp.-Std. am besten.

Überblicken wir die Ergebnisse der elektrochemischen Oxydation des p-Xylols, so zeigt sich an diesem Beispiel wieder ganz schlagend die ausserordentliche Mannigfaltigkeit der Oxydationsprodukte. Je nach den gewählten Bedingungen, aber auch unter den für die Oxydation der Seitenkette günstigsten Verhältnissen entsteht stets, wie beim Toluol, der Aldehyd als Hauptprodukt und nicht die Säure. Wir müssen demnach der p-ständigen Cyangruppe im p-Tolunitril einen spezifisch günstigen Einfluss auf die regelmässige Oxydation von CH_3 zu COOH zuschreiben.

Wenn die Bildung der Aldehydstufe darauf zurückzuführen ist, dass die elektrochemische Oxydation namentlich an Platinanoden Superoxyde erzeugt, so wird die Leichtigkeit der Bildung von solchen natürlich von den übrigen Kernsubstituenten abhängen. Die Cyangruppe verhindert die Bildung eines Aldehydperoxyds, dadurch kommt die Oxydation in den normalen, mit chemischen Oxydationsmitteln beobachteten Gang und liefert die erwartete Carbonsäure.

Von grosser Bedeutung ist für den glatten Verlauf der Oxydation beim p-Tolunitril natürlich die p-Stellung des Substituenten. Denn sobald p-Stellen frei sind, tritt ein Hydroxyl in p-Stellung zum vorhandenen Methyl und damit ist dem oxydativen Abbau Tür und Tor geöffnet.

Im Zusammenhang mit den Versuchen über p-Tolunitril und seinen Verwandten muss auch der p-Toluolsulfosäure gedacht werden, bei der nach *J. Šebor*[1]) ebenfalls die Oxydation von Methyl zu Carboxyl recht glatt verläuft. Immerhin belief sich seine Maximalausbeute an p-Sulfo-benzoesäure nur auf 34,3 %, blieb also unter der mit p-Tolunitril erhaltenen zurück, trotzdem das Ausgangsmaterial infolge seiner unbegrenzten Löslichkeit in Wasser viel günstigere Verhältnisse bot, als mein schwer lösliches Nitril.

---

[1]) Z. El. Ch. **9**, 370 (1903).

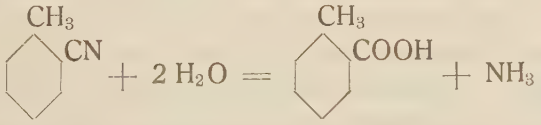
Kapitel III.

Elektrochemische Oxydation von o-Tolunitril.

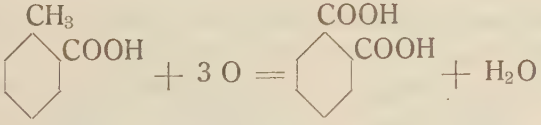
Ist es wohl nur die p-ständige CN-Gruppe, die auf die elektrolytische Oxydation von CH_3 zu COOH günstig einwirkt? Oder hat die o-ständige CN-Gruppe einen ähnlichen Einfluss? Dies zu untersuchen war nun meine nächste Aufgabe.

Das verwendete o-Tolunitril wurde von Dr. *Th. Schuchardt,* Görlitz, bezogen; um es zu reinigen wurde es nochmals destilliert.

Die ersten elektrolytischen Versuche zeigten, dass o-Tolunitril sehr leicht zu o-Toluylsäure verseift wird. Auch durch Anwendung kleiner Stromdichten gelang es mir nicht, stickstoffhaltige Oxydationsprodukte zu isolieren. Ich bekam o-Toluylsäure, die durch Verseifung des o-Tolunitrils entstanden war:



und Phtalsäure, durch elektrochemische Oxydation der o-Toluylsäure:



Diesem Übelstand wurde durch kräftige Kühlung begegnet.

Elektrolysen unter innerer und äusserer Kühlung des Anodenraums.

Der Anodenraum wurde innen durch eine von kaltem Wasser durchflossene Glasschlange gekühlt. Das ganze Elektrolysiergefäss steckte in einem Becherglas voll Eiswasser. Auf diese Weise wurde für kräftige Kühlung gesorgt. Beim ersten Versuche arbeitete ich mit der üblichen, beim zweiten Versuche mit kleinerer Stromdichte. So gelang es mir, zum ersten Male stickstoffhaltige

Körper zu erhalten. Die Versuchsbedingungen und Resultate der Versuche waren folgende:

Anolyt: 5,85 gr o-Tolunitril; 170 cm^3 n. Schwefelsäure.
Katholyt: 3-n. Schwefelsäure.

	Versuch I	Versuch II
Stromdichte, Amp./cm^2	0,0156	0,0078
Stromstärke, Amp.	3,5	1,8
o-Tolunitril regeneriert	3,5 gr	0,5 gr
Oxydationsprodukte	o-Toluylsäure und Phalsäure 0,28 gr	stickstoffhaltig 0,42 gr

Strommenge: 24 Amp.-Std., das Dreifache der nach Gleichung 1) auf 4827 Amp.-Min. oder 8,04 Amp.-Std. berechneten.

1) $C_6H_4\langle^{CH_3}_{CN} + 3\,O + 6\text{ Farad} = C_6H_4\langle^{COOH}_{CN} + H_2O$

Ich wendete eine so grosse Strommenge an, da ein Vorversuch zeigte, dass der oxydative Angriff des o-Tolunitrils nur langsam vor sich geht. Nach 8 Amp.-Std. war noch der grösste Teil des o-Tolunitrils unverändert. Die Farbe des Anolyten ging im Verlaufe des Versuchs von gelb in braun über. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Inhalt des Anodenraumes mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit wenig Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Es schied sich keine Aldehydbisulfitverbindung aus. Die Bisulfitlösung wurde vom Äther abgehoben und mit konzentrierter Pottaschelösung versetzt, dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wurde ausgeäthert und der Äther abdestilliert, es blieb aber kein Rückstand, Aldehyd wurde also nicht gebildet. Nun wurde die ätherische Lösung mit verdünntem Alkali durchgeschüttelt. Die alkalisch-wässerige Lösung, die die phenolartigen und sauren Oxydationsprodukte enthielt, wurde nach der Trennung von der Ätherschicht mit verdünnter Salzsäure angesäuert und wieder ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuumexsikkator getrocknet. Aus dem braunen Öle krystallisierten kleine Nadeln aus. In der Vermutung, das Öl sei ein Gemisch mehrerer Körper, löste ich es in Wasser auf (die wässerige Lösung reagierte auf Lackmus sauer) und versetzte die

Lösung mit neutralem Bleiacetat. Im Versuch I erhielt ich in geringen Mengen die o-Toluylsäure und die durch Bleiacetat fällbare Phtalsäure. Beim Versuch II entstand beim Versetzen der wässerigen Lösung mit neutralem Bleiacetat zuerst nur eine Trübung, erst nach einigen Stunden setzte sich die Trübung als schwacher Niederschlag zu Boden. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat ausgeäthert, der Äther getrocknet und der Rückstand im Vakuumexsikkator über Alkali von der Essigsäure befreit. Der weisse, krystallisierte Körper wurde gereinigt, indem er in heissem Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt wurde, hernach wurde er wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper krystallisiert in kleinen weissen Nadeln vom Smp. 183°, ist in Wasser und Benzol sehr schwer löslich. Der Körper ist o-Cyanbenzoesäure. *Hoogewerff* und *Van Dorp*[1]) fanden den Smp. 180—190°, die o-Cyanbenzoesäure verwandelt sich beim Schmelzen in Phtalimid.

Eine Mikro-Stickstoffbestimmung lieferte folgende Werte:

13,115 mg Substanz gaben 1,26 cm³ N_2 (27°, 717 mm).

$C_8H_5O_2N$ Ber. N 9,53 %
Gef. N 9,52 %

Die Bedingungen, unter denen o-Tolunitril in der Seitenkette oxydiert werden kann, waren hiemit festgestellt. Ich versuchte nun die Ausbeuten an o-Cyanbenzoesäure zu verbessern und unternahm

Elektrolysen bei kleinen Stromdichten und unter starker Kühlung.

Ich verwendete die gleiche Apparatur wie bei dem letzten Versuche. Angewandt wurden je 5,85 gr o-Tolunitril.

	Versuch I	Versuch II	Versuch III
Stromdichte, Amp./cm²	0,0078	0,004	0,002
Stromstärke, Amp.	1,8	1	0,5
o-Tolunitril regeneriert	0,5	0,4	0,32 gr
o-Tolunitril verbraucht	5,35	5,45	5,53 gr
o-Cyanbenzoesäure	0,42	0,4	0,31 gr
Ausbeute an o-Cyanbenzoesäure	6,25 %	5,85 %	4,46 %
Phtalsäure	Spuren	Spuren	Spuren

[1]) Recueil **11,** 84 (1892); B. **25,** Ref. 910 (1892).

Die Ausbeute an o-Cyanbenzoesäure ist bei der von mir zuerst angewendeten Stromdichte 0,0078 Amp./cm² die beste.

Beim p-Tolunitril hatte ich in Aceton-Schwefelsäurelösung weit bessere Ausbeuten an p-Cyanbenzoesäure erzielt als in schwefelsaurer Suspension. Ich versuchte nun das gleiche beim o-Tolunitril und unternahm Elektrolysen in Aceton-Schwefelsäurelösung.

Elektrolytische Oxydation in Aceton-Schwefelsäurelösung.

Auch bei der elektrolytischen Oxydation von o-Tolunitril in Aceton-Schwefelsäurelösung entsteht sehr wahrscheinlich o-Cyanbenzoesäure, die aber durch die Oxydationsprodukte des Acetons verunreinigt ist und nicht rein erhalten werden kann.

Es ist möglich o-Tolunitril an Bleidioxydanoden, mit kleinen Stromdichten und bei starker Kühlung, zu o-Cyanbenzoesäure zu oxydieren. Die Ausbeuten sind aber bei weitem nicht so gut wie bei der p-Verbindung. Auch die o-ständige CN-Gruppe übt einen günstigen Einfluss auf die Oxydation der CH_3-Gruppe zur COOH-Gruppe aus.

Elektrochemische Oxydation von o-Toluylsäure.

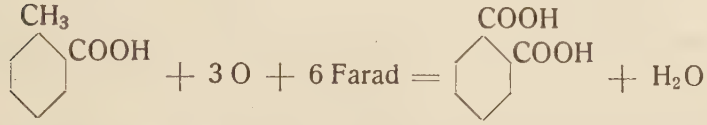
Bei den o-Tolunitrilversuchen erhielt ich neben o-Toluylsäure auch Phtalsäure. Es muss demnach möglich sein, von der o-Toluylsäure ausgehend, durch elektrolytische Oxydation Phtalsäure zu erhalten. Um zu erfahren, unter welchen Bedingungen die Reaktion am besten verläuft, stellte ich mir zunächst einen Vorrat von o-Toluylsäure her. Ich verseifte o-Tolunitril mit 80-prozentiger Schwefelsäure und krystallisierte die gebildete Säure mehrere Mal aus heissem Wasser um. Ich erhielt so reine o-Toluylsäure, die in langen Nadeln krystallisierte und einen Schmelzpunkt von 104° aufwies.

Versuchsanordnung. Die gleiche wie bei den p-Toluylsäure-Versuchen.

Anolyt: 6,8 gr = $^1/_{20}$ Mol. o-Toluylsäure, 180 cm³ n. Schwefelsäure.

Katholyt: 3-n. Schwefelsäure.

Anode: Bleitopf.
Kathode: Bleistab.
Stromdichte: 0,0156 Amp./cm².
Stromstärke: 3,5 Amp.
Temperatur: 60°.
Strommenge: Die nach der Gleichung 2) berechnete Strommenge reichte nicht aus, daher wendete ich die dreifache Strommenge, 24 Amp.-Std., an.

2) 

Der Anolyt färbte sich im Verlaufe des Versuches schwach gelb. Die abgekühlte Lösung wurde mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert und der Rückstand in Wasser gelöst. Die wässerige Lösung wurde nun mit neutralem Bleiacetat versetzt, der gebildete hellgelbe Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, in heissem Wasser emulgiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Abfiltrieren des Bleisulfidniederschlages wurde das Filtrat ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Es blieb ein hellgelber Rückstand zurück, der keine Ferrichloridreaktion zeigte. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 200°, er ist Phtalsäure (Phtalsäure schmilzt bei ca. 203° unter Wasserabspaltung, geht dabei in ihr Anhydrid über und ist fällbar mit Bleiacetat).

Das Filtrat des Bleiacetatniederschlages wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, der Bleisulfidniederschlag abfiltriert, das Filtrat ausgeäthert, der Äther getrocknet, abdestilliert und der Rückstand in einem mit Alkali beschickten Vakuumexsikkator getrocknet. Der aus heissem Wasser umkrystallisierte Körper zeigt den Schmelzpunkt 104°, ist also nichts anderes als unveränderte o-Toluylsäure.

Ist der bei den Elektrolysen von o-Tolunitril erhaltene, durch neutrales Bleiacetat fällbare Körper auch Phtalsäure? Phtalsäureanhydrid kondensiert sich mit einem Phenol zu einem Phtaleïn, z. B. mit Resorcin zu Fluoresceïn. Ich unternahm vier Versuche.

Versuch I: käufliches Phtalsäureanhydrid,
Versuch II: Resorcin allein,

Versuch III: Phtalsäure aus o-Toluylsäure,
Versuch IV: Phtalsäure aus o-Tolunitril

wurden mit Resorcin verrieben und im Ölbade unter Zusatz von Chlorzink während anderthalb Stunden auf 180—210° erhitzt. Die Schmelzen wurden mit Wasser aufgekocht und mit Salzsäure angesäuert. Die Versuche I, III und IV ergaben deutliche Fluoresceïnbildung. Der bei den o-Tolunitril- und o-Toluylsäure-Elektrolysen gewonnene, durch neutrales Bleiacetat fällbare Körper ist Phtalsäure. (NB. Beim Kontrollversuch II wurde kein Fluoresceïn gebildet, er wurde ausgeführt, weil unreines Resorcin oft auch ohne Phtalsäure fluorescierende Körper liefert.) Die aus den verschiedenen o-Tolunitril- und o-Toluylsäure-Elektrolysen gewonnene Phtalsäure wurde durch Destillation und mehrmalige Sublimation in Phtalsäureanhydrid übergeführt. Es zeigte den Smp.- und Misch-Smp. mit einem reinen Präparat von 128°, also weiterer Beweis, dass der elektrolytisch gewonnene Körper Phtalsäure ist.

Quantitative Ausbeutebestimmungen.

a) Elektrolysen in schwefelsaurer Suspension.

Bei beiden Versuchen wurde $^1/_{20}$ Mol. = 6,8 gr o-Toluylsäure angewendet. Nach Beendigung des Versuches wurden, da geringe Mengen o-Toluylsäure in den Kathodenraum diffundierten, Anolyt und Katholyt zusammen aufgearbeitet.

	Versuch I	Versuch II
Stromdichte, Amp./cm²	0,0156	0,0156
Strommenge, Amp.-Std.	24	48
Stromstärke, Amp.	3,5	3,5
o-Toluylsäure regeneriert	2,95	0,48 gr
o-Toluylsäure verbraucht	3,85	6,32 gr
Phtalsäure	0,18	0,22 gr
Ausbeute an Phtalsäure	**3,83** %	2,86 %

b) Elektrolysen in Acetonschwefelsäurelösung.

Bei der p-Toluylsäure erhielt ich durch Oxydation in Acetonschwefelsäurelösung bessere Ausbeuten an Terephtalsäure als in

schwefelsaurer Suspension. Ich machte nun auch bei der o-Toluylsäure den Versuch, löste $^1/_{20}$ Mol. = 6,8 gr o-Toluylsäure in 100 cm³ Aceton und 80 gr 2-n-Schwefelsäure. Der Anolyt war bei Beendigung des Versuches braun gefärbt. Das Aceton wurde auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert und die zurückbleibende, halb krystallisierte, halb ölige Masse in heissem Wasser gelöst. Durch Bleiacetatfällungen trennte ich die unveränderte o-Toluylsäure von der gebildeten Phtalsäure.

	Versuch I	Versuch II
Stromdichte, Amp./cm²	0,0156	0,0156
Strommenge, Amp.-Std.	24	48
Stromstärke, Amp.	3,5	3,5
o-Toluylsäure regeneriert	3,75	0,0 gr
o-Toluylsäure verbraucht	3,05	6,8 gr
Phtalsäure	0,17	0,42 gr
Ausbeute an Phtalsäure	4,55 %	**5,07** %

Auch bei der Anwendung von Acetonschwefelsäurelösung erhielt ich höchstens Ausbeuten von 5,07 %. Ich untersuchte nun, ob die o-Toluylsäure bei den Elektrolysen sulfoniert worden ist. Aus dem wässerigen, ausgeätherten Anolyt wurde durch Baryumkarbonataufschlemmung die Schwefelsäure herausgeschafft und die filtrierte, neutrale Lösung im Vakuum eingedampft. Sulfonierung fand nicht statt, es blieb kein Rückstand im Kolben zurück.

Kohlendioxydbestimmungen.

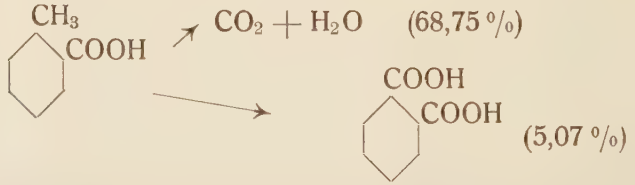
In einem gasdicht verschlossenen Reagenzglas mit seitlichem Ansatzrohr wurden $^1/_{100}$ Mol. = 1,36 gr o-Toluylsäure in 30 cm³ 2-n. Schwefelsäure suspendiert und elektrolysiert. Die bei der Elektrolyse sich bildenden Gase wurden zunächst durch ein Chlorcalciumrohr geleitet und getrocknet, dann das Kohlendioxyd in einem Kohlensäureapparat aufgefangen. Die Versuchsbedingungen und Resultate waren folgende:

Anolyt und Katholyt: 1,36 gr o-Toluylsäure; 30 cm³ 2-n. Schwefelsäure.

Anode: oxydiertes Bleiblech; Oberfläche 40 cm^2.
Kathode: Bleidraht.
Stromdichte: 0,0375 Amp./cm^2.
Temperatur: 60°.
Strommenge, gemessen durch ein Kupfercoulombmeter abgeschiedenes Kupfer: 8,8685 gr, entsprechend 7,49 Amp.-Std.
o-Toluylsäure regeneriert: 1,11 gr.
o-Toluylsäure verbraucht: 0,25 gr.
Gefundenes Kohlendioxyd: 0,4444 gr.

Der Theorie nach sollte bei der Totaloxydation der o-Toluylsäure zu CO_2 und H_2O aus 0,25 gr o-Toluylsäure 0,6466 gr Kohlendioxyd entstehen. Anstatt 0,6466 gr CO_2 wurden 0,4444 gr CO_2 oder **68,75** % der verbrauchten o-Toluylsäure zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert.

Es ist möglich, o-Toluylsäure zu Phtalsäure zu oxydieren, doch sind die Ausbeuten, auch bei Anwendung von Bleidioxydanoden und kleiner Stromdichte sehr gering. Im besten Falle 5,07 %. Die Hauptmenge der o-Toluylsäure wird weiter zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert.



Vergleichen wir die Ergebnisse der elektrolytischen Oxydation des o-Tolunitrils und der o-Toluylsäure, so müssen wir feststellen, dass sowohl die o-ständige CN-Gruppe als auch die o-ständige COOH-Gruppe die Oxydation von CH_3 zu COOH begünstigt. Die Oxydation bis zu Carboxyl gelingt nur mit geringen Ausbeuten beim o-Tolunitril (6,25 %) bei der o-Toluylsäure (5,07 %). Wir können also hier wohl, wie beim p-Tolunitril, feststellen, dass die Gegenwart des Cyans im Kern die Umwandlung von Methyl in Carboxyl (statt in die Aldehydgruppe) befördert, allein das Vorhandensein von zwei freien p-Stellen im Kern bedingt durch die Möglichkeit des Eintritts von Hydroxylgruppen einen starken oxydativen Abbau, sodass die Ausbeuten an festen Produkten äusserst bescheiden sind.

Kapitel IV.

Elektrochemische Oxydation des m-Tolunitrils.

Das verwendete m-Tolunitril wurde von Dr. *Th. Schuchardt,* Görlitz, bezogen und wurde vor der Verwendung durch nochmalige Destillation gereinigt.

Anolyt: $^1/_{20}$ Mol. = 5,85 gr m-Tolunitril; 180 cm^3 n. Schwefelsäure.
Katholyt: 3-n. Schwefelsäure.
Anode: Bleitopf.
Kathode: verbleiter Eisenstab.
Stromdichte: 0,0156 Amp./cm^2.
Stromstärke: 3,5 Amp.
Strommenge: 18 Amp.-Std.
Temperatur: Wasserkühlung.

Der Inhalt des Anodenraums war im Gegensatz zu den o- und p-Tolunitril-Elektrolysen stark braun gefärbt. Die beim o-Tolunitril angewandte Aufarbeitungsmethode, bei der ich die Oxydationsprodukte durch Äther extrahierte und durch Bleiacetatfällungen reinigte, lieferte infolge der starken Harzbildung keine reinen Produkte; daher änderte ich die Aufarbeitungsmethode wie folgt:

Der Inhalt des Anodenraumes wurde zuerst der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das überschüssige unveränderte m-Tolunitril und eventuell vorhandener Aldehyd destillierten über. Das Destillat wurde ausgeäthert und der Äther abdestilliert: es blieb nur unverändertes m-Tolunitril zurück. Dieser Rückstand wurde nun filtriert. Die Harze hatten sich während der Destillation zusammengeballt und blieben im Filter zurück. Das Filtrat wurde ausgeäthert, der Äther getrocknet, abdestilliert und dabei eine gelblich-weisse, krystalline Masse erhalten, die in Wasser gelöst und unter Rückflusskühlung mit Tierkohle gekocht wurde. Die wässrige Lösung hellte sich auf, und beim Abkühlen der filtrierten Lösung schied sich der Körper in Form eines feinen weissen

Krystallpulvers wieder aus. Er wurde nun nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert und zeigte dann den Smp. 217°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther und heissem Wasser; seine wässrige Lösung reagiert auf Lackmus sauer; er ist stickstoffhaltig.

Es handelt sich hier um m-Cyanbenzoesäure. Eine Mikro-Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

11,105 mg Substanz gaben 1,05 cm^3 N_2 (27°, 717 mm)

$C_8H_5O_2N$ Ber. N 9,53%
Gef. N 9,77%.

Ich versuchte auch, die Natur der Harze zu ermitteln. Durch Auskochen mit heissem Wasser gewann ich noch Spuren von m-Cyanbenzoesäure. Alle Krystallisationsversuche waren vergebens. Versuche den Körper zu destillieren oder im Vakuum zu sublimieren, führten zu keinem Resultat, der Körper verkohlte. Das mit Wasser ausgekochte Harz war stickstoffrei. Es handelt sich hier sehr wahrscheinlich um hochmolekulare Phenolharze.

Quantitative Ausbeutebestimmungen.

a) Elektrolysen in schwefelsaurer Suspension.

Ich verwendete bei allen Versuchen 1/20 Mol. = 5,85 gr m-Tolunitril. Die Vorversuche zeigten, dass eine Strommenge von 28 Amp.-Std. die besten Ausbeuten liefert. Alle Elektrolysen wurden unter Wasserkühlung ausgeführt. Ausser der Stromdichte waren bei allen Versuchen die Bedingungen die gleichen.

	Versuch I	Versuch II	Versuch III
Stromdichte, Amp./cm^2	0,0078	0,01156	0,0312
Stromstärke, Amp.	1,8	3,5	7,3
Strommenge, Amp.-Std.	28	28	28
m-Tolunitril, regeneriert . . .	0,40	0,36	0,34 gr
m-Tolunitril, verbraucht . . .	5,45	5,49	5,51 gr
m-Cyanbenzoesäure	0,45	0,63	0,81 gr
Harze	1,5	1,3	1,3 gr
Ausbeute an m-Cyanbenzoesäure	6,57%	9,14%	11,70%

Mit steigender Stromdichte wird die Ausbeute an m-Cyanbenzoesäure besser; bei einer Stromdichte von 0,0312 ist sie mit 11,7% am besten.

Bei allen Versuchen in schwefelsaurer Suspension überzieht sich im Verlaufe der Elektrolyse die Oberfläche der Anode mit einer harzigen Ölschicht, bestehend aus den Phenolharzen, vermengt mit m-Toluylsäure und m-Cyanbenzoesäure. Diese Verharzungen bilden sicherlich den Hauptgrund, dass so grosse Strommengen angewendet werden müssen und dass die Ausbeuten so schlechte sind. Diesem Übelstand abzuhelfen unternahm ich eine neue Versuchsserie:

b) Elektrolysen in aceton-schwefelsaurer Lösung.

Ich arbeitete wie bei den o-Tolunitrilelektrolysen unter innerer und äusserer Kühlung und wendete wiederum je ein zwanzigstel Mol. = 5,85 gr m-Tolunitril an, die in 100 cm^3 Aceton und 80 gr 2-n. Schwefelsäure gelöst wurden. Bei diesen Versuchen war die Anwendung einer Strommenge von 20 Amp.-Std. genügend. Ausser den Stromdichten waren die Bedingungen dieselben. Die Resultate waren folgende:

	Versuch I	Versuch II	Versuch III
Stromdichte Amp./cm^2	0,0078	0,0156	0,0312
Strommenge Amp.-Std.	20	20	20
Stromstärke Amp.	1,8	3,5	7,3
m-Tolunitril, regeneriert . . .	0,45	0,95	0,60 gr
m-Tolunitril, verbraucht . . .	5,40	4,90	5,25 gr
m-Cyanbenzoesäure	1,9	2,1	2,4 gr
Harze	1,4	1,42	1,42 gr
Ausbeute an m-Cyanbenzoesäure	28,05%	34,14%	36,42%

Das Aceton wurde auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und wie früher weiter behandelt.

Die Ausbeuten haben sich durch Anwendung der Acetonschwefelsäurelösung wesentlich verbessert. Die Produkte sind aber sehr unrein, bei den Versuchen II und III war die gewonnene

m-Cyanbenzoesäure sogar derart verunreinigt, dass die Masse nicht krystallisiert werden konnte. Ein Versuch bei noch niedrigerer Stromdichte (0,0039 Amp./cm²) lieferte noch reinere m-Cyanbenzoesäure als Versuch I. Die Ausbeute blieb auch ungefähr dieselbe wie im Versuch I (28,32 %).

Durch elektrochemische Oxydation der Tolunitrile erhielt ich als einzige Oxydationsprodukte die Cyanbenzoesäure und zwar erhielt ich durch Oxydation von

p-Tolunitril: p-Cyanbenzoesäure; Ausbeute bis 44,6 %
o-Tolunitril: o-Cyanbenzoesäure; Ausbeute bis 6,25 %
m-Tolunitril: m-Cyanbenzoesäure; Ausbeute bis 28,05 %
unrein sogar 36,42 %

P. Kattwinkel und *R. Wolffenstein*[1]) untersuchten die Einwirkung von Persulfaten und anderer Oxydationsmittel auf aromatische Nitrile. Sie erhielten:

1. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Chromsäureanhydrid aus den Tolunitrilen die entsprechenden Säureamide. Kaliumpermanganat oxydierte sogar das p-Tolunitril bis zu 70 %iger Ausbeute zu Terephtal-Aminsäure.
2. Wasserstoffperoxyd wirkt verseifend auf die Cyangruppe. Die Tolunitrile werden zu den entsprechenden Toluylsäure-Amiden verseift.
3. Kaliumpersulfat oxydierte:
   p-Tolunitril zu p-Cyanbenzoesäure; Ausbeute 24 %
   und zu Dibenzyl-Dinitril und hochmolekularen Körpern.
   o-Tolunitril zu o-Cyanbenzoesäure; Ausbeute 8 %
   und hochmolekularen Körpern.
   m-Tolunitril zu m-Cyanbenzoesäure; Ausbeute 10 %
   und hochmolekularen Körpern.

Der Vergleich der Ergebnisse der elektrochemischen Oxydation mit der Oxydation durch Kaliumpersulfat zeigt wiederum ganz deutlich, dass die Persulfate und der elektrolytische Sauerstoff ähnliche oxydative Wirkung besitzen.

---

[1]) B. **37**, 3221 (1904); B. **34**, 2423 (1901).

Kapitel V.

Elektrochemische Oxydation von Benzylcyanid.

Das bei den Elektrolysen verwendete Benzylcyanid stellte ich mir[1]) durch mehrstündiges Erhitzen einer alkoholischen Benzylchloridlösung mit Cyankalium her. Das entstandene Benzylcyanid wurde durch Destillation gereinigt. Ein erster Oxydationsversuch wurde unter folgenden Bedingungen angesetzt:

Versuchsanordnung. Als Anode diente ein Bleitopf, als Kathode ein Bleistab. Anoden- und Kathodenraum waren durch eine Tonzelle getrennt. Das Benzylcyanid wurde durch die rotierende Tonzelle in Schwefelsäure emulgiert.

Anolyt: $^1/_{10}$ Mol. = 11,7 gr Benzylcyanid, 175 cm³
n. Schwefelsäure.
Katholyt: 3-n. Schwefelsäure.
Stromdichte: 0,0156 Amp./cm².
Stromstärke: 3,5 Amp.
Strommenge: 18 Amp.-Std.
Temperatur: 60°.

Der Elektrolyt färbte sich zuerst gelb, dann dunkelbraun. Nach Verlauf der 18 Amp.-Std. wurde der Versuch unterbrochen und der Inhalt des Anodenraumes der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wurde wiederholt ausgeäthert, der Ätherauszug mit wenig Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Es bildete sich ein krystalliner Brei, der vom Äther getrennt, mit konzentrierter Kaliumkarbonatlösung versetzt und mit Wasserdampf destilliert wurde. Mit dem Wasser destillierten Öltropfen über, die nach Benzaldehyd rochen. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther mit Magnesiumsulfat getrocknet und abdestilliert. Es blieb ein Tropfen Benzaldehyd zurück, denn beim Versetzen des Öltropfens mit frisch destilliertem Phenylhydrazin bildete sich ein gelblicher krystalliner Körper vom

[1]) B. **14**, 1645 (1881).

Smp. 156°, Benzalphenylhydrazon. Die mit Natriumbisulfit ausgeschüttelte ätherische Lösung wurde nun mit verdünntem Alkali versetzt, die vom Äther getrennte alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, es fielen weisse Krystalle aus. Die Lösung wurde ausgeäthert, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der weisse Rückstand, der zurückblieb, wurde im Vakuum sublimiert und aus Ligroin umkrystallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 121°, also den der Benzoesäure. Ein Misch-Schmelzpunkt mit reiner käuflicher Säure war auch 121°. Die mit Natronlauge ausgeschüttelte ätherische Lösung wurde abdestilliert, es blieb nur unverändertes Benzylcyanid zurück.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde nun ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Isolierung der phenolartigen und sauren Oxydationsprodukte mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die dunkelrote alkalische Lösung wurde vom Äther getrennt und von neuem angesäuert, mit Äther extrahiert und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers blieb ein geringer Rückstand, der in der Hauptsache aus Benzoesäure und Spuren eines mit Bleiacetat fällbaren Körpers, der blaugrüne Ferrichloridreaktion zeigte, bestand.

Einen zweiten Versuch führte ich nicht bei 60°, sondern unter starker Wasserkühlung aus. Die Bedingungen blieben sonst dieselben. Ich erhielt aber auch hier dieselben Körper, mit dem einzigen Unterschiede, dass der Angriff des Benzylcyanids vermindert wurde, es wurde mehr unverändertes Benzylcyanid zurückgewonnen und weniger Benzaldehyd und Benzoesäure gebildet.

Die Oxydationsprodukte, die ich bei den Elektrolysen des Benzylcyanids erhielt, also Benzaldehyd und Benzoesäure, sind keine für Benzylcyanid charakteristischen Produkte. Dieselben Körper isolierte schon *T. Slawik*[1]) und später *J. Petersen*[2]) bei der Oxydation freier Phenylessigsäure. Es stieg mir nun die Frage auf: Wird Benzylcyanid zuerst quantitativ zu Phenylessigsäure verseift und diese erst oxydiert? Wenn ja, so muss das durch Verseifung entstandene Ammoniak im schwefelsauren Elektrolyten vorhanden sein.

[1]) B. **7**, 1052 (1874).
[2]) Jahrb. d. Elektrochemie **4**, 348 (1897).

Quantitative Ausbeuten und Ammoniakbestimmungen.

Versuch I:

0,1 Mol. = 11,7 gr Benzylcyanid wurden in 175 cm^3 n. Schwefelsäure suspendiert und bei einer Stromdichte von 0,0156 Amp./cm^2 während 18 Amp.-Stunden elektrolysiert.

Benzylcyanid regeneriert: 5,2 gr.
Benzylcyanid verbraucht: 6,5 gr, die durch Verseifung 0,9452 gr Ammoniak liefern könnten.
Ammoniakbestimmung: 0,2086 gr Ammoniak oder (Anolyt und Katholyt) 22 % der erwarteten Menge.
Benzoesäure: 0,7 gr.
Benzaldehyd: 0,05 gr.

Versuch II:

Elektrolyse unter Eiskühlung.
Benzylcyanid regeneriert: 5,6 gr.
Benzylcyanid verbraucht: 6,1 gr, die durch Verseifung 0,8871 gr Ammoniak liefern könnten.
Ammoniakbestimmung: 0,1694 gr Ammoniak oder (Anolyt und Katholyt) 22,8 % der erwarteten Menge.
Benzoesäure: 0,7 gr.
Benzaldehyd: 0,005 gr.

Versuch III:

Elektrolyse bei 60°.
Benzylcyanid regeneriert: 4 gr.
Benzylcyanid verbraucht: 7,7 gr, die durch Verseifung 1,1198 gr Ammoniak liefern könnten.
Ammoniakbestimmung: 0,2015 gr Ammoniak oder (Anolyt und Katholyt) 17,99 % der erwarteten Menge.
Benzoesäure: 1,9 gr.
Benzaldehyd: 0,08 gr.

Die Versuche zeigen, dass die Ammoniakbildung und die Benzoesäurebildung in keinem Zusammenhange stehen. Die an

der Seitenkette stehende CN-Gruppe kann dem elektrolytischen Sauerstoffe nicht standhalten, sie wird abgespalten, zum Teil verseift, dabei entstehen Benzoesäure und Benzaldehyd.

Versuche, die an Platinanoden ausgeführt wurden, zeigten, dass die Zerstörung des Benzylcyanides noch in viel grösserem Masse eintritt wie an Bleisuperoxyd. An Oxydationsprodukten wurden wieder Benzoesäure und Benzaldehyd isoliert.

Das Benzylcyanid wird durch den elektrolytischen Sauerstoff an der Methylgruppe angegriffen, die CN-Gruppe wird abgespalten, zum Teil verseift; dagegen entstanden die Abbauprodukte Benzoesäure und Benzaldehyd.

Elektrochemische Oxydation von Phenylessigsäure.

Mit den Alkalisalzen der Phenylessigsäure versuchten *P. Rohland* [1]), *J. Petersen* [2]), dann *T. Slawik* [3]) die *Kolbe*'sche Synthese. *P. Rohland* fand, dass bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes an der Anode Benzylalkohol, Benzaldehyd und Phenylessigsäure-Benzylester gebildet wird. *T. Slawik* elektrolysierte das Kaliumsalz der Phenylessigsäure in neutraler und alkalischer Lösung. An der Anode konnte er freie Phenylessigsäure, Benzylalkohol und Benzaldehyd nachweisen. Er unternahm auch den Versuch, freie Phenylessigsäure im *Hoffmann*'schen Apparat zu elektrolysieren. An der Anode konnte er anfänglich nur Kohlendioxyd nachweisen, nachher schied sich freie Phenylessigsäure aus, durch den Geruch konnte er die Bildung von Benzaldehyd feststellen. Durch Oxydation von Phenylessigsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt er benzoesaures Kalium. Durch Einwirkung von Ozon wird Phenylessigsäure vollständig zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt. Ich versuchte nun Phenylessigsäure unter den gleichen Bedingungen wie das Benzylcyanid zu oxydieren.

Ich stellte mir zuerst durch Verseifung von Benzylcyanid mit 75prozentiger Schwefelsäure reine, bei 76,5° schmelzende Phenyl-

[3]) Jahrb. f. El. Ch. **4**, 348 (1897).
[3]) Jahrb. f. El. Ch. **4**, 348 (1897).
[1]) B. **7**, 1551 (1874).

essigsäure dar und unternahm einen Versuch unter folgenden Bedingungen:

Versuchsanordnug. Die Versuchsbedingungen blieben die gleichen wie bei den Benzylcyanid-Elektrolysen. Ich verwendete eine Tonzelle als Diaphragma.

Anolyt: $^1/_{10}$ Mol. = 13,69 gr Phenylessigsäure,
175 cm^3 n. Schwefelsäure.
Katholyt: 3-n. Schwefelsäure.
Stromdichte: 0,0156 Amp./cm^2.
Stromstärke: 3,5 Amp.
Strommenge: 18 Amp.-Std.
Temperatur: 60°.

Der Anolyt färbte sich im Verlaufe des Versuches braun. Das Elektrolysenprodukt wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Im Destillat fand ich Benzaldehyd, den ich in sein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 156° überführte, ferner Benzoesäure vom Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt 121°. Der Destillationsrückstand enthielt unveränderte Phenylessigsäure und Spuren phenolartiger Oxydationsprodukte. Benzylalkohol konnte ich keinen finden.

Phenylessigsäure liefert unter den gleichen Bedingungen die gleichen Oxydationsprodukte wie Benzylcyanid.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Benzonitril wurde mit Diaphragma an Platin- und Bleidioxydanoden elektrochemisch oxydiert und dabei in das Nitril der Hydrochinoncarbonsäure, in Brenzkatechin und Kohlendioxyd übergeführt. Ein Teil des Benzonitrils wird verseift, ein Teil sulfoniert.
2. p-Tolunitril wurde mit Diaphragma an Platin und Bleidioxydanoden elektrochemisch oxydiert. Bei Verwendung einer Bleidioxydanode und einer Aceton-Schwefelsäurelösung wird p-Tolunitril bis zu 44,5% zu p-Cyanbenzoesäure oxydiert.
3. p-Toluylsäure wurde mit Diaphragma an Platin- und Bleidioxydanoden elektrochemisch oxydiert und dabei in Aceton-Schwefelsäurelösung zu 14,19% in schwefelsaurer Suspension zu 5,7% in Terephtalsäure übergeführt.
4. p-Xylol wurde mit Diaphragma an Bleidioxydanoden elektrochemisch oxydiert; als Hauptprodukt entsteht dabei p-Toluylaldehyd, in kleineren Mengen p-Toluylsäure.

   Aus 2, 3 und 4 folgt, dass das Cyan die Bildung von Carboxyl aus Methyl sehr begünstigt.
5. o-Tolunitril wurde mit Diaphragma und Bleidioxydanoden elektrochemisch oxydiert. Bei Anwendung kleiner Stromdichten und starker Kühlung entsteht in geringen Ausbeuten (6,25%) o-Cyanbenzoesäure. Wird nicht genügend gekühlt, so findet Verseifung zu o-Toluylsäure und Oxydation der letzteren zu Phtalsäure statt.
6. o-Toluylsäure wurde mit Diaphragma an Bleidioxydanoden elektrochemisch oxydiert; es entsteht zum Teil Phtalsäure (5%), zum Teil verbrennt sie zu Kohlendioxyd und Wasser.
7. m-Tolunitril wurde mit Diaphragma an Bleidioxydanoden elektrochemisch oxydiert. Bei Verwendung einer Aceton-Schwefel-

säuremischung wird m-Tolunitril bis zu 28% zu m-Cyanbenzoesäure oxydiert, daneben entstehen dunkle harzige Produkte

8. Benzylcyanid wurde mit und ohne Diaphragma an Platin- und Bleidioxydanoden elektrochemisch oxydiert. Benzylcyanid wird zum Teil verseift, zum Teil entstehen Benzaldehyd und Benzoesäure.
9. Phenylessigsäure wurde mit Diaphragma an Bleidioxydanoden elektrochemisch oxydiert. Wie beim Benzylcyanid findet auch hier Angriff und Spaltung der Methylengruppe statt; es entsteht dabei Benzaldehyd und Benzoesäure.

VITA.

Ich, *Gustav Grisard,* bin geboren am 30. April 1897 in Basel, als Sohn des Gustav Grisard, Kaufmann, und dessen Ehefrau Julie geb. Hartdorn, von Basel.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, die untere und obere Realschule, wo ich im September 1916 die Maturitätsprüfung bestand. Ich entschloss mich zum Studium der Chemie und immatrikulierte mich im Wintersemester 1916/17 an der Universität Basel. Ich arbeitete zuerst in der Anorganischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. *Friedr. Fichter* und bestand im Dezember 1918 das anorganische und physikalisch-chemische Vorexamen. Dann arbeitete ich in der Organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. *H. Rupe.* Im Sommersemester 1919 studierte ich an der Universität Genf; dort arbeitete ich in der organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. *A. Pictet.* Ich kehrte im Herbst des gleichen Jahres nach Basel zurück und bestand das organische Vorexamen. Seit dem 1. September 1919 widmete ich mich in der anorganischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Basel der Ausführung vorliegender Arbeit, die ich im Juli 1921 abschliessen konnte.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter,* auf dessen Veranlassung diese Untersuchungen ausgeführt wurden, meinen aufrichtigen und bleibenden Dank auszusprechen für die stete Anregung und die reiche Unterstützung, die er mir im Verlaufe dieser Arbeit zuteil werden liess.

Während meiner Studienzeit, die durch den Militärdienst mehrere längere Unterbrechungen erfuhr, besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

in Basel: *A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Preiswerk, P. Ruggli, C. Schmidt, H. Rupe, H. Veillon* und *H. Zickendraht;*

in Genf: *Ph.-A. Guye, A. Kaufmann, A. Pictet* und *S. Reich* †.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.